



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89105113.9

[51] Int.Cl<sup>3</sup>

[43] 公开日 1991 年 1 月 2 日

B01J 27/06

[22] 申请日 89.6.23

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 辽宁省大连市中山路 161 号

[72] 发明人 陈国权 王作周 杨永和 黄祖贤  
李北芦 蔡光宇 梁东白 周智远  
王清通 张小兵 谢炳炎 李时瑶  
熊德富 徐丽英 冯喜云 杨 力

[74] 专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所  
代理人 汪惠民

B01D 53/34

说明书页数: 7 附图页数: 1

[54] 发明名称 含碘活性炭催化剂及其用于消除与回收工业排气中二氧化硫工艺

[57] 摘要

一种含碘活性炭催化剂及其用于消除与回收烟气中二氧化硫工艺包括除尘、吸附氧化与水洗再生及浓缩几个主要过程。利用该方法,可有效的消除硫酸厂、冶炼厂、化工厂、电厂等排出尾气对大气的污染同时可回收浓度为 20~30% 的硫酸,该法特别适用烟气中含尘量较大,含二氧化硫的量比较低的烟气进行净化处理。

1、一种用于烟气脱二氧化硫含碘活性炭催化剂。本发明的特征在于其活性炭是总孔容为 $0.60 \sim 0.75 \text{cc/g}$ ，表面积为 $550 \sim 750 \text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭，活性组份碘可以是单质碘或碘化钾、碘化钠、碘化铵、碘酸钾等含碘化合物，碘含量重量百分比为 $0.15 \sim 0.60\%$ 。

2、一种用于烟气脱二氧化硫含碘活性炭催化剂的制备方法，其方法是，

1)活性组份为碘时，可以用升华蒸薰法使碘吸附于活性炭上，

2)活性组份为含碘化合物时，可用其水或乙醇溶液进行浸清法加入含碘化合物，浸清后用 $100 \sim 160^\circ\text{C}$ 热空气进行干燥。

3、一种按权利要求1、2所述催化剂用于烟气脱出二氧化硫的工艺，包括，1、烟气除尘，2、吸附氧化及再生，3、回收硫酸的浓缩三个主要过程，本发明的特点在于其吸附氧化是在多个吸附塔内进行，烟气在吸附塔中吸附氧化时保持在烟气温度 $55 \sim 70^\circ\text{C}$ 下进行。

4、按照权利要求3所述的工艺过程，其特征在于其再生过程通过用不同浓度的稀硫酸及水进行冲洗，最后将催化剂床层浸泡在水溶液中一定时间。

5、按照权利要求3所述的再生过程，其特征在于再生前，催化剂首先通入空气，将床层中碘离子氧化为单质碘。

6、按照权利要求3、4所述的对催化进行水洗再生过程，其特征是水洗再生后要通入蒸汽予热至90~100℃，以完成再生过程。

7、按照权利要求3所述的再生过程，其特征是催化活性下降时，水洗再生过程后应当进行活性组份的补充，从催化剂床层上部补充计量的含碘化合物溶液。

含碘活性炭催化剂及其用于消除与  
回收工业排气中二氧化硫工艺

本发明为一种含碘活性炭催化剂及利用这种催化剂将燃煤烟气或其它排气中的二氧化硫转化为硫酸加以回收工艺过程，从而达到消除烟气对大气污染。这种工艺过程，特别适用于烟气中的二氧化硫含量较低的烟气脱硫和净化过程。

工业生产中，如硫酸厂、冶炼厂、电厂及化工厂等，排出的烟气中常含有一定量的二氧化硫。这些工业废气，造成对大气环境的严重污染。为了消除这种影响，通常采用催化氧化过程，将废气中的 $\text{SO}_2$ 氧化成硫酸进行回收，同时消除了 $\text{SO}_2$ 对环境的污染。与本发明较为接近的技术是采用含碘活性炭作为催化剂的工艺过程。例如西德专利GB1, 139, 817提出活性炭加碘方法，用于回收烟气中的 $\text{SO}_2$ 。但这种技术，催化剂制备及反应操作过程都比较复杂，而且要采用连续收集高浓度硫酸方法来抑制碘离子的流失，其工艺过程又很难在一般工厂实现。英国专利BP1, 090, 306中，为减少碘流失，将吸附与再生过程分开，并用氨水及清水依次洗涤再生以维持催化剂的活性。美国杜邦公司提出活性炭加碘化氢作催化剂处理硫酸厂尾气的技术(Scholte, W. AIChE 67th Annual Meeting Vol13 85B,

1974)。该方法需要从再生的洗涤液中回收流失的碘化氢使之不断补充到催化剂床层中，使活性炭中含碘在6%左右，以维持催化剂的活性。该技术碘流失较严重，循环补碘操作较为复杂。在这些公知技术中，所用的含碘活性炭中碘含量都比较高，并且使用过程中碘的流失比较严重。如何减少碘的流失，公知的方法中尚未有简单可行的技术。此外，催化剂的稳定性也不够好，对含尘量较高的工业废气，例如，金属冶炼厂，以煤为燃料电厂等排出含尘量较高的废气的净化，因催化剂的中毒严重，而很难应用。

本发明的目的在于，制备一种含碘量低、稳定性高的活性炭催化剂及设计一种消除和回收烟气中二氧化硫的工艺过程。此外，本发明的催化剂和方法，不但适用于无尘的硫酸厂或其它化工厂尾气中SO<sub>2</sub>的治理，亦适用于脱尘后但其含尘量稍高(< 0.2克/立方米)的燃煤或其它含SO<sub>2</sub>的工厂的尾气的净化和SO<sub>2</sub>的回收。

本发明催化剂的含碘量(Wt%)为0.15—0.6%。所用的活性炭的物理性能为：强度，大于90%，总孔容为0.60~0.75cc/g，表面积为550~750m<sup>2</sup>/g，堆比重，约为508~520g/l。活性炭上添加的活性组份可以是单质碘或碘的化合物，例如KI、NaI、KIO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>I等。

催化剂的制备方法是：

- 1、当活性组份为碘时，可以用升华蒸薰法使碘吸附于活性炭

上,

2. 当活性组份为含碘化合物时, 可用其水或乙醇溶液进行浸渍法加入含碘化合物, 浸渍后用 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 热空气进行干燥。

利用本发明的含碘活性炭催化剂进行烟气脱 $\text{SO}_2$ 的工艺, 包括1. 烟气除尘; 2. 吸附氧化及水洗再生; 3. 回收硫酸的浓缩三个主要过程。具体工艺过程如下,

1. 烟气除尘, 除尘过程在除尘塔中进行, 可采用造价较低的湿法除尘方法或其它常用烟气除尘方法。除尘后的烟气含尘量要求低于 $0.2\text{克/立方米}$ ;  $\text{SO}_2$ 的含量可在 $3000\text{PPM}$ 以上, 烟气中含氧量以大于 $3\%$ 为宜, 水汽含量宜在 $6\sim 12\%$ 。对无需除尘, 含氧量较高, 水汽量较低烟气, 可用烟气及蒸汽调温调湿的尾气, 例如硫酸厂排出的尾气, 应用本发明的方法回收 $\text{SO}_2$ , 尤为有利。

2. 吸附氧化及水洗再生, 烟气经除尘处理, 通过催化剂表面时, 发生吸附氧化过程,  $\text{SO}_2$ 被吸附在活性炭表面, 在碘或碘化物作用下氧化成硫酸。经水洗脱附硫酸后对催化剂进行再生以循环使用。吸附氧化过程在吸附塔内进行, 吸附塔内装有含本发明催化剂的固定塔盘, 塔盘数可一层或多层。吸附塔可采用单个吸附塔, 吸附氧化与水洗再生交替进行, 但一般常采用多个吸附塔轮流切换连续进行, 即经常有一个吸附塔在水洗再生, 其余吸附塔处于不同饱和程序的吸附操作过程中。为充分消除 $\text{SO}_2$ , 本发明的工艺过程采用多

个吸附塔，轮流切换操作，即一个吸附塔处于水洗再生，其余几个吸附塔处于不同饱和程度的吸附过程中，烟气在吸附塔中吸附氧化时保持烟气温度的 $55\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。吸附塔中的催化剂，吸附一定量硫酸之后，就必须进行水洗和对催化剂进行再生以便使催化剂循环使用。本发明的水洗再生过程按下述方法进行。

a、水洗再生之前，首先通入空气，将床层中碘离子氧化为单质碘，

b、从吸附塔顶采用不同浓度的稀硫酸，以至清水依次向催化剂床层喷淋进行冲洗，最后将催化剂床层浸泡在水溶液中一定时间，进一步洗出吸附在催化剂表面的硫酸，同时也将催化剂表面复盖的粉尘排出，

c、经洗涤后的湿润催化剂床层要先通入蒸汽予热至 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，即可完成水洗再生过程，

d、活性组份补充，长期运转后由于碘的流失而导致催化活性下降时，水洗再生过程后应当进行活性组份的补充。本发明的催化剂当碘含量 $< 0.2\%$ 时，即需要进行补充碘或碘化物。需要补充活性组份的吸附塔在水洗再生后，从催化剂床层上部补充计量的含碘化合物溶液，然后再切换到吸附过程通入烟气，此塔的催化剂活性将逐步恢复到原有水平。

3、回收硫酸的浓缩，吸附塔用不同浓度稀硫酸以至清水分五级

洗涤可以得到20~30%的硫酸，对回收的稀硫酸可再按一般硫酸浓缩工艺进行浓缩以得到所需浓度的浓硫酸。

### 实例1. 催化剂的制备

在催化剂床层上装入活性炭，然后倾入计量的含碘化合物浸渍液，使活性炭全部润湿而无过剩溶液，在床层下部通入温度为100~200℃的热空气，在沸腾状态下进行搅拌及干燥，加热时间1~10小时，空气的线速为0.1~10米/秒，空气量相当于催化剂体积1000~20,000/小时。经此处理得本发明的催化剂。

### 实例2. 烟气回收SO<sub>2</sub>工艺

烟气回收SO<sub>2</sub>的工艺过程示意图如图1所示。其中1、除尘塔，2、3、4、5、吸收塔，6、浓缩塔。A为工厂排出尾气，B为回收SO<sub>2</sub>后净化尾气，C为水洗再生过程稀酸或水喷入口，D为浓缩后的硫酸出口。烟气经除尘塔后得到含尘量小于0.2克/立方米，含氧量大于3%，水汽量6~12%的烟气，烟气温度保持在55~75℃。吸附和水洗再生过程在四个吸收塔中进行，其中吸收塔2~4正在吸附和氧化SO<sub>2</sub>过程，当烟气SO<sub>2</sub>的含量为0.3~0.4%时，可用400~500/小时空速，在三个吸附塔进行18~20小时吸附氧化。吸附塔5正在水洗再生过程，首先吹入空气氧化后便可开始用不同浓度的硫酸进行喷淋，最后用清水浸泡催化剂。水洗再生过程进行4小时，排出浸泡液稀硫酸后，对催化剂床层用水蒸汽进行予热至100℃，予热后吸附塔再



生完毕。四个吸附塔的吸附及水洗再生过程切换操作整个SO<sub>2</sub>回收过程连续进行。

### 实例3，电厂烟气SO<sub>2</sub>回收

总容量5000m<sup>3</sup>/小时，用实例2所述的设备、过程和方法，催化剂约4.5m<sup>3</sup>，运转1800小时，四个吸附塔各经过约100次再生，催化剂不需要补充活性组份，两次运行结果见表1。

表1. 电厂烟气中SO<sub>2</sub>的回收与净化

		第一次	第二次
烟气中SO <sub>2</sub> 浓度	PPM	3530	3860
平均空速	小时 <sup>-1</sup>	414	502
平均SO <sub>2</sub> 转化率	%	95	91
SO <sub>2</sub> 吸附量	克/100催化剂	13.3	15.4

### 实例4，硫酸厂尾气SO<sub>2</sub>回收

处理尾气量15,000M<sup>3</sup>/小时，运转2000小时，催化剂用量及设备过程如实例2, 3所述。二次运转结果见表2。

表2. 硫酸厂尾气SO<sub>2</sub>的回收与净化

		第一次	第二次
尾气中SO <sub>2</sub> 浓度	PPm	3372	5971
平均空速	小时 <sup>-1</sup>	~ 450	~ 450
SO <sub>2</sub> 转化率	%	96.6	98.0
SO <sub>2</sub> 吸附量	克/100克催化剂	20.2	19.5

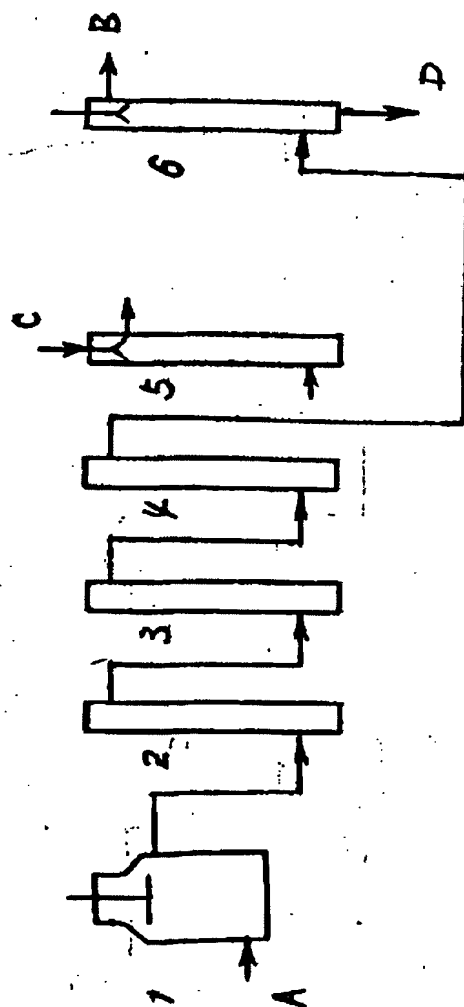


图 1